

D7a

= English translation of:

D7: JP-A-2-153903

1. [TITLE OF THE INVENTION]

PRODUCTION METHOD FOR HIGHLY WATER-ABSORBING RESIN

2. CLAIMS

[Claim 1] A production method for a highly water-absorbing resin, wherein a powdery water-absorbing polymer compound having a carboxyl group and/or a carboxylate moiety is treated with a cross-linking agent having two or more functional groups reactable with said water-absorbing polymer compound, in the presence of water and an ether compound.

[Claim 2] The production method for the highly water-absorbing resin according to claim 1, wherein said ether compound is diethylene glycol methyl ether, diethylene glycol ethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol dibutyl ether, propylene glycol methyl ether, propylene glycol ethyl ether, dipropylene glycol methyl ether, dipropylene glycol ethyl ether, tripropylene glycol methyl ether, and tetraethylene glycol dimethyl ether.

3. DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

[INDUSTRIAL APPLICABILITY]

The present invention relates to a production method for a highly water-absorbing resin, and in more particular, the present invention relates to an industrial production method for a water-absorbing resin having all of high water-absorbing rate, high water-absorbing amount and high gel strength.

[CONVENTIONAL TECHNOLOGY]

A highly water-absorbing resin has been noticed and practically applied conventionally by a manufacturer of hygienic goods such as diapers, sanitary goods, as a liquid-absorbing material instead of pulp or water-absorbing paper, because of having astonishingly high water-absorbing amount, and excellent water-holding capability of never releasing water once absorbed, even under receiving some pressure, and in recent years, applications thereof have been expanding to agriculture, gardening, foods, medical and the like.

Incidentally the highly water-absorbing resin is required not only to have high water-absorbing amount but also capability of absorbing water rapidly. Accordingly, improvement is generally carried out to still more enhance water-absorbing rate or the like by carrying out the certain treatment to a water-absorbing resin. For example, there have been proposed various improvement methods for cross-linking the surface of powdery water-absorbing polymer particles with a cross-linking agent (refer to JP-B-59-6696, JP-A-58-42602, JP-B-61-48521, and JP-B-60-18690). Any of these methods aims at obtaining a highly water-absorbing resin having high water-absorbing amount, as well as high water-absorbing rate, by making difficult generation of inter-particle aggregation and adhesion after swelling with water, by using suitable amount of a cross-linking agent to carry out surface treatment of particles so as to increase cross-linking density at the particle surface, as well as to prevent gelling at the particle surface at the initial stage of water absorption, so as to improve water-absorbing rate.

In these conventional methods for surface cross-linking, cross-linking was carried out by the addition of a cross-linking agent to a solution of a water-absorbing polymer compound dispersed in a volatile organic solvent such as methanol.

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

However, in the above conventional production methods, where a large quantity of an organic solvent is used as a dispersing medium, there was a problem of safety in operation due to danger such as fire, explosion.

In addition, recovery of the organic solvent was required to prevent pollution such as water pollution, which provided a problem of increase in production cost.

Incidentally, in Patent Literature disclosing the above production methods, there have been described possibility of obtaining a highly water-absorbing resin having high water-absorbing rate, by using a hydrophilic organic solvent such as methanol, ethanol, ketone, ethylene glycol, propylene glycol, glycerin, diethylene glycol, as a dispersing agent, however, according to a confirmation test by the present inventors, those having such excellent quality as disclosed therein could not be obtained. The present inventors have studied causes thereof, and as a result, found that in cross-linking treatment, particles of the water-absorbing polymer compound aggregate by themselves to make undissolved lump of flour and inhibit uniform cross-linking at the resin surface.

The present invention has been proposed under the above circumstances, and it is an object of the present invention to provide a method for producing, in low cost and safely,

the water-absorbing resin having both high water-absorbing rate and high water-absorbing amount, as well as high gel strength, by uniformly cross-linking the resin surface.

[MEASURES FOR SOLVING THE PROBLEM]

In a method for producing the water-absorbing resin relevant to the present invention to attain the above object, by using an ether compound as a dispersing agent, aggregation of particles of the water-absorbing resin in cross-linking treatment was prevented, and they were uniformly dispersed to obtain the uniformly cross-linked particle surface.

That is, a method for producing a highly water-absorbing resin relevant to the present invention relates to a treatment method for a powdery water-absorbing polymer compound having a carboxyl group and/or a carboxylate moiety with a cross-linking agent having two or more functional groups reactable with the water-absorbing polymer compound, in the presence of water and the ether compound.

Explanation will be given below in detail on a production method relevant to the present invention.

As the water-absorbing polymer compound used in the present invention, anyone may be used as long as it is a polymer having a carboxyl group and/or a carboxylate moiety, and includes, for example, a hydrolysate of a starch/acrylonitrile graft copolymer, a partially neutralized graft copolymer of starch/acrylic acid, a saponified substance of a copolymer of vinyl acetate/acrylic acid ester, carboxymethyl cellulose, a copolymer of isobutylene/maleic anhydride, a partially neutralized substance of polyacrylic acid, and a cross-linked substance of each of these polymers

or the like. A polyacrylic acid-type water-absorbing polymer compound, composed of a polymer or a copolymer having a monomer unit of acrylic acid or an acrylate salt, in the main chain, is particularly preferable.

As such a polyacrylic acid-type water-absorbing polymer compound, composed of a polymer or a copolymer having a monomer unit of acrylic acid or an acrylate salt, in the main chain, for example, polyacrylic acid, polyacrylate salt, a copolymer of acrylic acid and an acrylate salt or the like is included. Here, as a salt moiety of the polyacrylate salt and the acrylate salt, an alkali metal salt such as a sodium salt, a potassium salt, an organic base salt such as an ammonium salt is included. In addition, in order to improve characteristics such as hydrophilic property, a polymer having a monomer unit such as acrylic acid or acrylate salt in the main chain thereof, and a copolymer with acrylamide, N-methyl pyrrolidone, 2-hydroxyethyl methacrylate or the like may be adopted. It should be noted that a cross-linked substance is preferable, and known cross-linking methods may be used in producing the cross-linked substance. For example, there are method for heating a copolymer with a cross-linkable monomer such as N-methylol acrylamide; or method for using a catalyst having oxidizing property such as potassium peroxosulfate; or method for adding in polymerization, for example, N,N'-methylenebisacrylamide, ethylene glycol diacrylate or the like, as a cross-linking agent having two or more polymerizable unsaturated bonds.

However, in usual, a method for polymerization by the addition of other copolymerizable monomer, if necessary, and

the above cross-linking agent, to an aqueous solution of acrylic acid and/or an acrylate salt is adopted, and a polymer obtained by this method solidifies to a block state in drying, therefore it is crushed, by using a crusher, to a particle size suitable as a highly water-absorbing resin material. Those passing a 5 to 400 mesh in a Tyler screen are preferable, and those passing a 10 to 200 mesh are still more preferable. It should be noted that a polymer obtained by emulsion polymerization or suspension polymerization has a small spherical shape, therefore it may be used as it is, or it may be used by crushing further to finer size.

Reason for adding water in the present invention is to make uniform cross-link depth, that is, depth of cross-linked portion of the highly water-absorbing resin, from the particle surface, and preferable addition amount of water is 1 to 50 parts by weight per 100 parts by weight of the polymer. It is because the amount less than 1 part by weight provides insufficient addition effect, while the amount over 50 parts by weight makes progress of cross-linking deep inside the particles, which reduces water-absorbing amount, although provides high gel strength, and does not provide the highly water-absorbing resin satisfying both water-absorbing amount and gel strength, and in addition the more water amount requires the more time and heat quantity for drying, which is unsuitable as an industrial production method.

As an ether compound to be used as a dispersing agent in the present invention, there is included a monoalkyl ether or a dialkyl ether such as diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetraethylene glycol

is exemplified, and specifically diethylene glycol methyl ether, diethylene glycol ethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol dibutyl ether, propylene glycol methyl ether, propylene glycol ethyl ether, dipropylene glycol methyl ether, dipropylene glycol ethyl ether, tripropylene glycol methyl ether and tetraethylene glycol dimethyl ether or the like.

It should be noted that an alkyl ether of ethylene glycol has toxicity and thus not preferable.

In the present invention, selection of such a specific ether compound is based on experimental results by the present inventors, and by reason that use of other hydrophilic organic solvents could generate easy undissolved lump of flour by aggregation in cross-linking treatment, and makes difficult uniform cross-linking treatment. Preferable use amount thereof is 0.05 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of the polymer. The amount less than 0.05 part by weight reduces addition effect due to generation of undissolved lump of flour in cross-linking treatment, on the other hand, the case where the amount is over 10 parts by weight incurs stickiness of powder and reduces fluidity, and thus deteriorates significantly handling performance. It should be noted that the use amount of this specific ether compound is desirably 2 to 50 parts by weight relative to 100 parts by weight of water. This is because the amount less than 2 parts by weight cannot provide significant addition effect, while the amount over 50 parts by weight does not provide effect comparable to the increased addition. It

should be noted that preferable blending amount is 5 to 30 parts by weight.

As a cross-linking agent having two or more functional groups, which can be used in the present invention, any one may be used as long as it is one reactable with a carboxyl group and/or a carboxylate moiety contained in the water-absorbing polymer compound. As such a cross-linking agent, there is included, for example, an aldehyde compound (for example, glutaraldehyde, glyoxal or the like), an isocyanate (for example, 2,4-tolylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate or the like), a halo-epoxy compound (for example, epichlorohydrin, epibromohydrin), an epoxy compound (for example, ethylene glycol diglycidyl ether, diethylene glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, dipropylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, glycerin diglycidyl ether, polyglycerin polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether) and a polyvalent metallic compound. Among these cross-linking agents, aluminum hydroxide gel formed by a reaction of an epoxy compound and an aluminum salt and an aluminate salt, or an aluminum salt and an alkali metal hydroxide (refer to JP-A-62-25072) is most preferable.

The above cross-linking agent may be used in appropriate amount corresponding to required water-absorbing characteristics, gel strength or the like, however, it is general to be used in an amount of 0.001 to 10 parts by weight relative to 100 parts by weight of the water-absorbing polymer compound. The preferable use amount is 0.005 to 5

parts by weight. Here, reason for using the cross-linking agent in the amount of 0.001 to 10 parts by weight is that the amount less than 0.001 part by weight does not provide sufficient cross-linking effect, as well as makes uniform cross-linking treatment difficult, due to generation of undissolved lump of flour by aggregation of powdery water-absorbing resin in cross-linking treatment, while the amount over 10 parts by weight provides excessively high cross-linking density and decreases water-absorbing amount.

In a production method for the highly water-absorbing resin relevant to the present invention, a powdery water-absorbing polymer compound is cross-linked with a cross-linking agent in the presence of the specific ether compound and water, and then dried. Specifically, various methods can be considered, and there is exemplified a method for accommodating the water-absorbing polymer compound in a mixing machine, dropping or spraying, under stirring, a solution dissolved or dispersed with a dispersing agent and a cross-linking agent, sufficiently mixing for cross-linking treatment, and then drying with a drying machine.

It should be noted that the above mixing machine is not especially limited in the present invention, and a commonly used mixing machine such as a NAUTA mixer, a ribbon blender, a conical blender, a Henschel mixer, a stone mill may be used.

In addition, in drying carried out after the cross-linking treatment, a commonly used drying machine, for example, a hot air circulation drying machine, a reduced pressure drying machine or the like may be used.

In the above cross-linking treatment, cross-linking reaction temperature is not especially limited, and the reaction may be carried out at appropriate temperature depending on kind of the cross-linking agent, target water-absorbing characteristics and gel strength or the like.

In addition, drying temperature is from room temperature to 150°C, preferably, 70 to 120°C. It should be noted that the cross-linking treatment and the drying treatment may be carried out at the same time.

Still more, in order to improve fluidity in mixing, cross-linking characteristics or the like, calcium chloride, zinc nitrate etc. may be added.

[EXAMPLES]

Explanation will be given below on Examples and Comparative Examples for a method of the present invention, however, it is natural that the present invention should not be limited to the following Examples. In the following description, % represents % by weight, and in addition, performance tests of the water-absorbing resin were carried out by the methods as described below:

a) Measurement of water-absorbing amount

X (g) of a sample was charged into a folded commercial coffee filter, which was immersed into a 0.9% aqueous solution of sodium chloride for 10 minutes, and then weight Y (g), including the coffee filter, was measured. In addition, separately, weight Z (g) of the above coffee filter, after absorbing water of the 0.9% aqueous solution of sodium chloride, was measured. From these measurement values, X to Z, water-absorbing amount (times) was determined, based on

the following equation:

$$\text{Water-absorbing amount (times)} = (Y-Z)/X$$

b) Measurement of gel strength

97.5 g of the 0.9% aqueous solution of sodium chloride was added into a 200-mL beaker, and under stirring with a magnetic stirrer, 2.5 g of the water-absorbing polymer compound was added to be subjected to gelling. The resulting gel was stood still for 24 hours, and then firstly a JIS specification steel ball having a diameter of 3/16 inch for a ball bearing, and then the similar steel balls having each diameter increasing by 1/16 inch were sequentially loaded on the gel surface. This procedure was continued till any of the balls sank inside the gel. However, after removing a certain steel ball which did not sink, the next steel ball is loaded. In this way, gel strength was determined as maximal diameter of the steel ball which did not sink.

(1) Preparation of a water-absorbing polymer compound under test

An aqueous solution of an acrylate salt with a neutralization degree of 70% was prepared by mixing 75 parts by weight of 80% acrylic acid, 48.0 parts by weight of 48.6% sodium hydroxide, and 48.6 parts by weight of ion-exchanged water. 5 g of a 1% aqueous solution of N,N'-methylenebisacrylamide was added into 1028 g of this aqueous solution of the acrylate salt, and after nitrogen purging, 36 g of a 2 % aqueous solution of peroxodisulfate ($K_2S_2O_8$), 21.6 g of a 2 % aqueous solution of pyrosulfite ($K_2S_2O_5$), and 14.4 g of a 40 % aqueous solution of glyoxal, diluted to 50 times with water, was added to prepare a mixed solution. Then,

this mixed solution was charged into a bat (inner surface is coated with Teflon coating) with a length of 48 cm and a width of 37 cm, and subjected to polymerization in a hot air circulation drying machine at 42°C for 20 minutes, to obtain water-containing gel with a thickness of 5 to 6 mm. The resulting water-containing gel was dried with a drum drier at a surface temperature of 130°C to obtain a flake-like resin, and classified after crushing this resin with a pin mill, to obtain a powdery water-absorbing polymer compound with 16 to 200 mesh size.

(2) Examples 1 to 5 and Comparative Examples 1 to 4

The powdery water-absorbing polymer compound obtained in (1) was treated by using predetermined amount of treatment solutions having the composition shown in Table 1. That is, 100 g of the powdery water-absorbing polymer compound obtained by preparation of the above (1) was charged into a 1-L compact-type stirring machine,, and 24.05 g of a treatment solution having different kind of a dispersion agent only, shown in Table 1, was dropped under stirring. It is important that this dropping is carried out gradually, and the dropping time in the present embodiment was 1 minute. After completion of the dropping, stirring was continued for further 5 minutes, and presence or absence of undissolved lump of flour in cross-linking treatment was observed.

(3) Examples 6 to 11

The powdery water-absorbing polymer compound obtained in (1) was treated by using various cross-linking treatment solutions having different kind of a dispersing agent and blending ratio of water and the dispersing agent, as shown in

Table 2. That is, 100 g of the powdery water-absorbing polymer compound prepared in (1) was charged into a 1-L compact-type stirring machine, and a cross-linking treatment solution with composition thereof shown in Table 2, was dropped under stirring. It is important that this dropping is also carried out gradually, similarly as in the case of (2), and the dropping time in the present embodiment was 1 minute. After completion of the dropping, stirring was continued for further 5 minutes, and the resulting resin was dried with a drying machine at a temperature of 140°C till water content became about 7%. Water-absorbing amount (times) and gel strength (inch) were measured on each sample as the highly water-absorbing resin obtained by the above treatment.

(4) Example 12

In a similar manner as in Examples 6 to 11, except that a cross-linking treatment solution shown in Table 3 was used, as the cross-linking treatment solution, the powdery water-absorbing resin obtained in (1) was treated, and water-absorbing amount (times) and gel strength (inch) thereof were measured.

Table 1

System	A (parts by weight)				Treatment result
	Water	EGDGE	B		
Example 1	20	0.05	DEGEE	4	Good
Example 2	20	0.05	DEGME	4	Good
Example 3	20	0.05	DEGBE	4	Good
Example 4	20	0.05	PGME	4	Good
Example 5	20	0.05	TPGME	4	Good
C. Exam. 1	20	0.05	MeOH	4	R1
C. Exam. 2	20	0.05	Acetone	4	R2

C. Exam. 3	20	0.05	PG 4	R2
C. Exam. 4	20	0.05	Glycerine 4	R3

C: Exam.: Comparative Example

A: Use amount relative to 100 parts by weight of a water-absorbing polymer compound

EGDGE: Ethylene glycol diglycidyl ether

B: Kind and use amount of a dispersion agent

DEGEE: Diethylene glycol ethyl ether

DEGME: Diethylene glycol methyl ether

DEGBE: Diethylene glycol buthyl ether

PGME: Propylene glycol methyl ether

TPGME: Tripropylene glycol methyl ether

MeOH: Methanol

PG: Propylene glycol

R1: Generation of one undissolved lump of flour in the midst of dropping, resulting in stirring impossible.

R2: Generation of undissolved lump of flour with a particle size of about 1 to 2 mm.

R3: Generation of undissolved lump of flour with a particle size of about 5 mm, as a whole, by adhesion of each of agglomerated particles.

Table 2

System	A (parts by weight)			C (times)	Gel strength (inch)
	Water	EGDGE	B		
Example 6	35	0.1	DEGME 7	49	16/16
Example 7	10	0.1	DEGME 2	55	20/16
Example 8	2	0.1	DEGME 0.4	60	14/16
Example 9	10	0.1	DEGEE 2	59	12/16
Example 10	10	0.1	PGME 2	57	18/16
Example 11	10	0.1	TPGME 2	55	12/16

A: Use amount, based on 100 parts by weight of a water-absorbing polymer compound

EGDGE: Ethylene glycol diglycidyl ether

B: Kind and use amount of a dispersion agent

DEGME: Diethylene glycol methyl ether

DEGEE: Diethylene glycol ethyl ether

PGME: Propylene glycol methyl ether

TPGME: Tripropylene glycol methyl ether

C: Water-absorbing amount after 10 minutes

Table 3

System	A (% by weight)	C (times)	Gel strength (inch)
Example 12	Water 40	51	16/16
	DEGEE 4		
	AlCl ₃ -6H ₂ O 16		
	20% NaOH aq. Solution 40		

A: Composition of the cross-linking treatment solution

C: Water-absorbing amount after 10 minutes

DEGEE: Diethylene glycol ethyl ether

(Note) In Example 12, 33 parts by weight of the cross-linking treatment solution with the above composition was used relative to 100 parts by weight of the water-absorbing polymer compound.

As shown in Table 1, the cases where a cross-linking treatment solution containing a specific ether compound as a dispersion agent (Examples 1 to 5) were able to attain uniform cross-linking treatment of sample polymer compounds, without generation of the undissolved lump of flour. On the other hand, the cases where methanol, acetone, propylene

glycol or glycerine was used as a dispersion agent (Comparative Examples 1 to 4) generated the undissolved lump of flour. In particular, in Comparative Example 1, where methanol was used as a dispersion agent, significant undissolved lump of flour and adhesion was generated in such a way that stirring was not possible. In addition, as shown in Table 2 and Table 3, in any of the cases, where the cross-linking treatment was carried out by using various specific ether compounds and also by changing blending thereof in various ways (Examples 6 to 12), water-absorbing amount was high and gel strength was high.

[ADVANTAGES OF THE INVENTION]

As explained above, in the production method for the highly water-absorbing resin relevant to the present invention, because the cross-linking treatment of the powdery water-absorbing polymer compound having a carboxyl group and/or a carboxylate moiety is carried out in the presence of the specific ether compound and water together, the water-absorbing polymer compound does not generate the undissolved lump of flour in the treatment, and the uniform cross-linking treatment is possible, as well as the highly water-absorbing resin having excellent water-absorbing performance can be produced. That is, the highly water-absorbing resin obtained by the method according to the present invention, for example, exhibits high water-absorbing rate to not only water but also a solution containing salts, for example, urine, blood and the like, as well as capable of absorbing them rapidly. In addition, because of high gel strength after absorbing water, it has excellent water-holding performance,

that is capable of retaining water in a stable shape. Still more, because of no generation of what is called the undissolved lump of flour phenomenon in absorbing water, water-absorbing rate is high. In addition, still more, even in the case of the water-absorbing polymer compound having insufficient characteristics such as gel strength, by uniformly cross-linking using the production method relevant to the present invention, a water-absorbing resin with high gel strength can be produced.

In addition, according to the method of the present invention, the water-absorbing resin excellent in water-absorbing performance can be produced efficiently and in low cost. That is, because of not using a large quantity of an organic solvent such as alcohol, in cross-linking treatment step, a recovery step of the solvent or the like is not necessary, which makes possible to not only enhance productivity but also attain uniform cross-linking treatment without generation of the undissolved lump of flour in the cross-linking treatment step, therefore reduction of production cost can be attained, as well as simple and safe production becomes possible.

As described above, the present invention exerts various excellent and unique effects.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-153903

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 F 8/00

識別記号

MJB

庁内整理番号

7921-4J

④ 公開 平成2年(1990)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑤ 発明の名称 高吸水性樹脂の製法

② 特 願 昭63-308178

② 出 願 昭63(1988)12月6日

⑦ 発 明 者 小 林 由 和 奈良県奈良市西木辻町94-1-607
 ⑦ 発 明 者 磯 見 浩 一 奈良県大和高田市幸町7-12-102
 ⑦ 発 明 者 尾 崎 益 教 奈良県奈良市白毫寺町8-1
 ⑦ 出 願 人 積水化成品工業株式会社 奈良県奈良市南京終町1丁目25番地
 ⑦ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性樹脂の製法

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシ基及び／又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を、水及びエーテル化合物の存在下、前記吸水性高分子化合物と反応し得る2個以上の官能基を有する架橋剤にて処理する高吸水性樹脂の製法。
2. 前記エーテル化合物が、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ト

リプロピレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルである請求項1記載の高吸水性樹脂の製法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は高吸水性樹脂の製法に係わり、詳しくは吸水速度、吸水量及びゲル強度が共に大きい吸水性樹脂の工業的製法に関する。

<従来の技術>

高吸水性樹脂は、その驚異的に多い吸水量及び多少の圧力を受けても一度吸水した液は離水しないという優れた保持力から、従来、パルプや吸水紙に代わる液吸収素材として、おむつ、生理用品等の衛生用品メーカーの注目を集め実用化されてきたものであり、近年、その用途は農業、園芸、食品、メディカル等に幅広く拡がりつつある。

ところで、高吸水性樹脂には、吸水量が多いことのみならず、速やかに吸水することが要求される。このため、吸水性樹脂に一定の処理を施して、

吸水速度をさらに大きくする等の改良が一般に行われている。例えば、粉末状の吸水性高分子の粒子表面を架橋剤にて架橋する種々の改良法が提案されている（特公昭59-6696号公報、特開昭58-42602号公報、特公昭61-48521号公報、特公昭60-18690号公報参照）。これらの方法は、いずれも適量の架橋剤を用いることにより、粒子に表面処理を施し、粒子表面の架橋密度を大きくして、吸水によって膨潤した粒子間の凝集、凝着を起し難くすると共に、吸水初期の段階における粒子表面のゲル化を防止して、吸水速度を改良することにより、大きな吸水量と共に大きな吸水速度を有する高吸水性樹脂を得ることを目的とするものである。

これら従来の表面架橋法にあっては、メタノール等の揮発性の有機溶媒中に吸水性の高分子化合物を分散させた液に、架橋剤を添加することにより架橋を行っていた。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、分散媒として有機溶媒を多量に

用いる上記従来の製法にあっては、火災、爆発等の危険性があり、このため作業上の安全性に問題があった。

また、有機溶媒の回収が水質汚濁等の公害を防止する上で必要になるため製造コストがかさむという問題もあった。

ところで、上記従来製法を開示した公報には、分散剤としてメタノール、エタノール、ケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等の親水性有機溶剤を用いることにより吸水速度が大きい高吸水性樹脂を得ることが可能である旨記載されているが、本発明者等による確認試験によれば各公報において開示されているほどの品質を有するものは得られなかった。本発明者等がこの原因を検討した結果、架橋処理の際に、吸水性高分子化合物の粒子同士が凝集してダマ状になるため樹脂表面を均一に架橋することができないことに因ることが判った。

本発明は以上の事情に鑑みなされたものであつ

て、その目的とするところは、樹脂表面を均一に架橋することにより、吸水速度及び吸水量が共に大きく、しかも大きなゲル強度を有する吸水性樹脂を、低廉且つ安全に製造する方法を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

上記目的を達成するための本発明に係る吸水性樹脂の製法においては、分散剤としてエーテル化合物を用いることにより、架橋処理の際の吸水性高分子化合物の粒子の凝集を防止してこれを均一に分散させ、粒子表面を均一に架橋し得るようにした。

即ち、本発明に係る高吸水性樹脂の製法は、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を、水及びエーテル化合物の存在下、前記吸水性高分子化合物と反応し得る2個以上の官能基を有する架橋剤にて処理するものである。

以下、本発明に係る製法を詳細に説明する。

本発明において用い得る吸水性高分子化合物と

しては、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート部分を有する重合体であれば良く、例えば澱粉／アクリルニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉／アクリル酸グラフト共重合体の部分中和物、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体のケン化物、カルボキシメチルセルロース、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸の部分中和物及びこれらの各重合体の架橋物等を挙げることができる。主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体又は共重合体からなるポリアクリル酸系の吸水性高分子化合物が特に好ましい。

かかる主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体又は共重合体からなるポリアクリル酸系の重合体としては、例えばポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アクリル酸とアクリル酸塩との共重合体等が挙げられる。ここで、ポリアクリル酸塩及びアクリル酸塩の塩部分としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等の有機塩基塩を挙げるこ

とができる。また、親水性等の特性を改良するために、主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体とアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等との共重合体であってもよい。なお、架橋したものが好ましく、架橋物の製造に際しては、公知の架橋手段を用いることができる。例えば、N-メチロールアクリルアミド等の架橋性モノマーとの共重合体を加熱したり、或いはペルオキソ硫酸カリウム等の酸化性を有する触媒を用いることにより、又は2個以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤として例えばN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート等を重合の際に添加する方法がある。

しかし、通常はアクリル酸及び／又はアクリル酸塩の水溶液に、必要に応じて他の共重合性モノマー及び上記の架橋剤を添加して重合させる方法が採られており、この方法で得られる重合体は乾燥すると塊状に固化するので、高吸水性樹脂素材に適した大きさの粒径に粉碎機を用いて粉碎する。

レングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール等のモノアルキルエーテルまたはジアルキルエーテルが例示され、具体的には、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

なお、エチレングリコールのアルキルエーテルは、毒性がある点で、好ましくない。

本発明において、かかる特定のエーテル化合物を選択したのは、本発明者等による実験結果に基づくものであり、他の親水性有機溶剤を用いたのは、架橋処理の際に凝集によるダマが発生しやす

タイラーふるいにおいて、5～400メツシュ通過物が好ましく、10～200メツシュ通過物がさらに好ましい。なお、乳化重合又は懸濁重合により得られる重合体は小さな球状をなしており、そのまま用いても良く、さらに粉碎して微細化して用いても良い。

本発明において水を添加するのは、架橋深度即ち高吸水性樹脂の架橋部分の粒子表面からの深さを均一化するためであり、好ましい水の添加量はポリマー100重量部当たり1～50重量部である。1重量部未満の場合、添加効果が充分でない一方、50重量部を越えた場合、粒子の内部深くまで架橋されてしまうため、ゲル強度は大きくなるものの吸水量が小さくなり、吸水量及びゲル強度の両方を満足する高吸水性樹脂を得ることができず、また水の量が多くなればなるほど、乾燥により多くの時間および熱量を要するため工業的製法として不向きだからである。

本発明において分散剤として用い得るエーテル化合物としては、ジエチレングリコール、プロピ

く均一な架橋処理が困難になるとの理由による。好ましい使用量はポリマー100重量部当たり0.05～10重量部である。0.05重量部未満の場合、架橋処理の際にダマが発生するために添加効果が小さくなる一方、10重量部を越えて添加した場合、粉末のベトツキが出てきて流動性が低下し、ハンドリング性が著しく悪化する。なお、この特定のエーテル化合物の使用量は、水100重量部に対して2～50重量部であることが望ましい。これは、2重量部未満の場合、有意な添加効果を得ることができない一方、50重量部を越えた場合、増量効果をさほど期待できないからである。なお、好ましい配合量は5～30重量部である。

本発明において用い得る2以上の官能基を有する架橋剤としては、吸水性高分子化合物が有するカルボキシル基及び／又はカルボキシレート部分と反応し得るものであれば良い。かかる架橋剤としては、例えばアルデヒド化合物（例えばグルタルアルデヒド、グリオキザール等）イソシアネー

ト（例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等）、ハロエポキシ化合物（例えばエピクロロヒドリン、エビプロモヒドリン）、エポキシ化合物（例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル）および多価の金属化合物を挙げることができる。これらの架橋剤の中では、エポキシ化合物およびアルミニウム塩とアルミン酸塩またはアルミニウム塩とアルカリ金属水酸化物との反応により形成された水酸化アルミニウムゲル（特開昭62-25072号公報参照）が最も好ましい。

上記架橋剤は、求める吸水特性、ゲル強度等に

なお、上記混合機は、本発明においては特に限定されず、ナウターミキサー、リボンブレンダー、コニカルブレンダー、ヘンシェルミキサー、ライカ器等の慣用の混合機を用いることができる。

また、架橋処理後に行う乾燥には、慣用の乾燥機、例えば熱風循環乾燥機、減圧乾燥機等を用いることができる。

上記架橋処理において、架橋反応温度は特に限定されず、架橋剤の種類、目標とする吸水特性及びゲル強度等に応じて適宜の温度で行うことができる。

また、乾燥温度は、室温～150℃、好ましくは70～120℃である。なお、架橋処理と乾燥処理とを同時に行なってもよい。

さらに、混合時の流動性、架橋特性等を改良するために、塩化カルシウム、硝酸亜鉛等を添加してもよい。

<実施例>

以下に、本発明方法の実施例及び比較例を示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものでは

応じて適宜の量を用い得るが、吸水性高分子化合物100重量部に対して0.001～10重量部を用いるのが一般的であり、好ましい使用量は0.005～5重量部である。ここで、架橋剤が一般的に0.001～10重量部使用されるのは、0.001重量部未満の場合、架橋効果が充分にあらわれず、また架橋処理の際に粉末状の吸水性樹脂が凝集してダマ状の塊になり、均一に架橋処理することが困難になる一方、10重量部を越える場合、架橋密度が大きくなり過ぎ、吸水量が低下するからである。

本発明に係る高吸水性樹脂の製法においては、特定のエーテル化合物と水との存在下、粉末状の吸水性高分子化合物を架橋剤にて架橋処理をした後、乾燥する。具体的には種々の方法が考えられるが、混合機に吸水性高分子化合物を収容し、これに分散剤と架橋剤とを水に溶解又は分散させた液を攪拌しながら滴下又はスプレーし、充分に混合して架橋処理した後、乾燥機で乾燥する方法が例示される。

ないことは勿論である。下記において、％は重量％を示し、また吸水性樹脂の性能試験は下記の方法により行なった。

a) 吸水量の測定

ひだ折りした市販のコーヒーフィルタに試料X(g)を入れ、0.9%食塩水に10分間浸漬した後、コーヒーフィルタを含めて重量Y(g)を測定する。別途また、0.9%食塩水を吸水した前記コーヒーフィルタの重量Z(g)を測定する。これらの測定値X～Zより、下記の式に基づいて吸水量(倍)を求めた。

$$\text{吸水量(倍)} = (Y - Z) / X$$

b) ゲル強度の測定

200 mlのビーカーに0.9%食塩水97.5 gを加え、マグネチックスターラで攪拌しながら、吸水性高分子化合物2.5 gを添加してゲル化させる。生成したゲルを24時間放置した後、初めに3/16インチ直径のJIS規格玉軸受用鋼球を、次にそれより1/16インチずつ大きくなった同鋼球を順次ゲル表面に載せる。この操作を鋼

球がゲル内に沈降するまで継続する。但し、沈降しなかった鋼球は除去してから次の鋼球を載せるようにする。このようにして、沈降しなかった鋼球の最大直径をもってゲル強度とした。

① 供試吸水性高分子化合物の調製

80%アクリル酸75重量部、48.6%水酸化ナトリウム48.0重量部及びイオン交換水48.6重量部を混合して中和度70%のアクリル酸塩水溶液を調製した。このアクリル酸塩水溶液1028gに、1%N, N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液5gを添加して窒素置換した後、2%ペルオキソ二硫酸塩 $K_2S_2O_8$ 水溶液36g、2%ピロ亜硫酸塩 $K_2S_2O_5$ 水溶液21.6g及び40%グリオキサール水溶液を水で50倍に薄めた希釈液14.4gを添加して混合液を得た。次いで、この混合液を、縦48cm、横37cmのパット（内面テフロンコーティング）に注入し、42℃の熱風循環乾燥器内で20分間重合して、厚さ5～6mmの含水ゲルを得た。得られた含水ゲルを表面温度130℃のドラムドライ

アで乾燥してフレーク状の樹脂とし、この樹脂をピンミルで粉碎した後、分級し、16～200メッシュの粉末状の吸水性高分子化合物を得た。

② 実施例1～5及び比較例1～4

①で得られた粉末状の吸水性高分子化合物を、第1表に示す組成を有する処理液を所定量用いて処理した。即ち、容量1ℓの小型攪拌機に前述①の調製で得た粉末状の吸水性高分子化合物100gを入れ、分散剤種のみを異にする第1表に示す処理液24.05gを攪拌しながら滴下した。この滴下は徐々に行なうことが肝要であり、本実施例における滴下時間は1分間であった。滴下終了後、さらに5分間攪拌を継続し、架橋処理におけるグマの発生の有無等を観察した。

③ 実施例6～11

①で得られた粉末状の吸水性高分子化合物を、第2表に示すように分散剤の種類および水と分散剤との配合割合が異なる種々の架橋処理液を用いて処理した。即ち、容量1ℓの小型攪拌機に①の調整で得られた粉末状の吸水性高分子化合物

100gを入れ、第2表にその組成を示す架橋処理液を攪拌しながら滴下した。この滴下も②の場合と同様に徐々に行なうことが肝要であり、本実施例では1分間で滴下した。滴下終了後、さらに5分間攪拌を継続し、得られた樹脂を乾燥機にて含水率が約7%になるまで140℃の温度で乾燥した。以上の処理をして得られた高吸水性樹脂としての各試料について吸水量（倍）及びゲル強度（インチ）を測定した。

④ 実施例12

架橋処理液として、第3表に示される架橋処理液を用いたこと以外は、実施例6～11と同様にして、①で得られた粉末状の吸水性高分子化合物を処理し、吸水量（倍）及びゲル強度（インチ）を測定した。

（以下、余白）

第 1 表

系	吸水性高分子化合物 100 重量部に対する使用量 (重量部)			分散剤の種類と使用量	処理結果
	水	エチレングリコール ジグリシジルエーテル			
実施例 1	20	0.05		ジエチレングリコールエチルエーテル 4	良好
実施例 2	20	0.05		ジエチレングリコールメチルエーテル 4	良好
実施例 3	20	0.05		ジエチレングリコールブチルエーテル 4	良好
実施例 4	20	0.05		プロピレングリコールメチルエーテル 4	良好
実施例 5	20	0.05		トリプロピレングリコールメチルエーテル 4	良好
比較例 1	20	0.05		メタノール 4	滴下途中で 1 塊のダンゴ状になったため、攪拌不能となった。
比較例 2	20	0.05		アセトン 4	粒径が 1~2mm 程度のダマが発生した。
比較例 3	20	0.05		プロピレングリコール 4	粒径が 1~2mm 程度のダマが発生した。
比較例 4	20	0.05		グリセリン 4	全体が粒径 5mm 程度のダマになり、各ダマが合着していた。

第 2 表

系	吸水性高分子化合物 100 重量部に対する使用量 (重量部)			分散剤の種類と使用量	10 分後の吸水量 (倍)	ゲル強度 (インチ)
	水	エチレングリコール ジグリシジルエーテル				
実施例 6	35	0.1		ジエチレングリコールメチルエーテル 7	49	16/16
実施例 7	10	0.1		ジエチレングリコールメチルエーテル 2	55	20/16
実施例 8	2	0.1		ジエチレングリコールメチルエーテル 0.4	600	14/16
実施例 9	10	0.1		ジエチレングリコールエチルエーテル 2	59	12/16
実施例 10	10	0.1		プロピレングリコールメチルエーテル 2	57	18/16
実施例 11	10	0.1		トリプロピレングリコールメチルエーテル 2	55	12/16

第 3 表

系	架橋処理液の組成 (重量%)		10 分後の吸水量 (倍)	ゲル強度 (インチ)
実施例 12	水	40		
	ジエチレングリコールエチルエーテル	4	51	16/16
	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	16		
	20% NaOH 水溶液	40		

但し、実施例 12 は吸水性高分子化合物 100 重量部に対して上記組成の架橋処理液 33 重量部を使用した。

第 1 表に示すように、特定のエーテル化合物を分散剤として含有する架橋処理液を用いた場合（実施例 1～5）は、ダマが発生せず、供試高分子化合物の均一な架橋処理をすることができた。これに対して、メタノール、アセトン、プロピレングリコール、グリセリンを分散剤として用いた場合（比較例 1～4）は、ダマが発生した。特に、メタノールを分散剤として用いた比較例 1 では、凝集・凝着がはなはだしく起こり、攪拌不能になった。また、第 2 表および第 3 表に示すように、種々の特定エーテル化合物を使用し、また処方を種々変更して架橋処理を行った（実施例 6～12）ものはいずれも、吸水量が多く、ゲル強度が大きかった。

< 発明の効果 >

以上説明したように、本発明に係る高吸水性樹脂の製法においては、特定のエーテル化合物と水とを共存せしめて、カルボキシ基及び／又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を架橋処理するので、その処理時に、吸

水性高分子化合物がダマ状に凝集せず、均一な架橋処理が可能となると共に、優れた吸水性能を有する高吸水性樹脂を製造することができる。即ち、本発明方法により得られる高吸水性樹脂は、例えば、水のみならず塩類を含有する溶液、例えば尿、血液等の体液等に対しても大きな吸水速度を示し、速やかにこれらを吸収することができる。また、吸水後のゲル強度が大きいので、安定した形状で水分を保持することができるという保水性に優れる。さらに、吸水時にいわゆるママコ現象を起こすことが無いので、吸水速度が大きい。またさらに、ゲル強度等の特性が充分でない吸水性高分子化合物であっても、本発明に係る製法を用いて均一に架橋することにより、ゲル強度が大きな吸水性樹脂を製造することができる。

しかも、本発明方法によれば、効率的且つ低廉に吸水性能に優れた吸水性樹脂を製造することができる。即ち、架橋工程にアルコール等の有機溶媒を多量に用いることがないため、溶媒の回収工程等を必要とせず、生産性を高めることが可能に

なると共に、架橋処理工程において、ダマを生じることなく均一に架橋処理することができるため、生産コストの低減を図ることができ、簡易且つ安全な製造が可能になる。

以上のように、本発明は種々の優れた特有の効果を奏するものである。

特許出願人 積水化成工業株式会社

代理人 弁理士 亀井弘勝
(ほか1名)

